



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00118

(22) Data de depozit: 28/09/2018

(30) Prioritate:
02/10/2017 NO 20171572

(41) Data publicării cererii:
30/10/2020 BOPI nr. 10/2020

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. NO 2018/050235 28/09/2018

(87) Publicare internațională:
Nr. WO 2019/070129 11/04/2019

(71) Solicitant:
• ELKEM ASA, DRAMMENSVEIEN 169,
0277, OSLO, NO

(72) Inventatori:
• AL-BAGOURY MOHAMED, HAKONSENS
VEI 1A, 4616, KRISTIANSAND, NO

(74) Mandatar:
ROMINVENT S.A.,
STR. ERMIL PANGRATTI NR.35,
SECTOR 1, BUCUREȘTI

*Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35
alin. (20) din HG nr. 547/2008*

(54) ADITIVI PENTRU SUSPENSII DE CIMENT PENTRU PUȚURI
PETROLIERE ȘI FLUIDE DE FORAJ PE BAZĂ APOASĂ
CUPRINZÂND MICROSILICE ȘI METODĂ DE PRODUCERE
A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un aditiv pentru suspensii de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă și la un procedeu de obținere a acestuia. Aditivul, conform invenției, este un material compozit cuprinzând 1...80% în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, microsiline de tip SiO₂ amorf având o dimensiune a microsilinei de 0,02...45 microni, eventual, un monomer derivat de acrilamidă, și opțional, cel puțin un monomer nesaturat acid. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de modificare a suprafeței microsilinei cu 0,1...20% în greutate silan polimeri-

zabil și polimerizarea microsilinei modificată cu cel puțin un monomer derivat de acrilamidă, respectiv, copolimerizarea cu 0,1...20% în greutate din cel puțin un monomer nesaturat acid, rezultând un material compozit sub formă de dispersie concentrată de lichid care se utilizează ca aditiv de control al pierderilor de fluid în fluide de foraj sau ciment pentru puțuri petroliere.

Revendicări: 20
Figuri: 6



98

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2020 00118
Data depozit 2.8.-09.-2018.

Aditivi pentru suspensii de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă cuprinzând microsiline și metodă de producere a acestora

Domeniul tehnic

Prezenta invenție se referă la aditivi pentru suspensii de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă cuprinzând microsiline și o metodă pentru producerea acestora. Aditivii sunt materiale compozite pe bază de microsiline modificată și pot fi utilizați ca aditivi pentru pierderea de fluid. Materialele pot fi, de asemenea, utilizate în alte fluide pentru câmpuri petrolier, cum ar fi un agent de creștere a vâscozității în fluide de recuperare (EOR) și fluide de fracturare a țiteiului îmbunătățite. Mai mult, aditivii pot fi folosiți în cimentul pentru puțuri petroliere pentru reducerea timpului de tranziție de la formarea gelului la împietrire/întărire.

Stadiul tehnicii

Microsilicea este un co-produs al producției de siliciu și aliaj de ferosiliciu. Microsilicea este un material sferic, sub-micronic, utilizat în diferite aplicații, printre altele cimentarea puțurilor petroliere, ca aditiv de control al migrației de gaze și ca umplutură pentru scăderea densității suspensiei de ciment. Microsilicea contribuie la reducerea pierderii de fluid dintr-o suspensie de ciment pentru puțurile petroliere în sine, dar valorile de filtrare dorite nu pot fi atinse fără adăugarea la microsiline a unor aditivi suplimentari.

Aditivi, cum ar fi aditivii de control a pierderilor de fluid, sunt adăugați în fluidele de foraj sau ciment pentru puțuri petroliere pentru reducerea cantității de fluid pierdut în formațiune în timpul operațiunilor de foraj și finalizare. Majoritatea aditivilor de pierderi de fluid utilizați pentru sistemele apoase sunt polimeri solubili în apă, cum ar fi amidon și derivați de amidon, celuloză și derivați de celuloză, polimeri sintetici solubili în apă, cum ar fi copolimerii de acrilat și vinil. Condițiile de la adâncime, cum ar fi temperatura puțului, specifică tipul de produse chimice care vor fi adecvate în acest scop.

US 2013/0203951 A1 dezvăluie copolimeri grefați în care silicea reacționează cu silanul și apoi monomerii sunt grefați pe silan. Copolimerii își găsesc utilizarea ca aditivi în diferite aplicații chimice.

DE 102006061327 A1 dezvăluie copolimeri grefați care cuprind silice reacționată cu silan și un polimer conținând acid sulfonic pentru utilizarea în aplicații chimice pentru construcție.

CN 101818050 B dezvăluie un agent de tratare a unui fluid de nano-foraj cuprinzând nano-silice, agent de cuplare de silanic și acrilamidă.

Aditivii folosiți în mod curent pentru suspensiile de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă, în special clasa de aditivi utilizați în condiții de înaltă presiune temperatură ridicată (HPHT) pot avea unul sau mai multe dintre următoarele dezavantaje:

- 1) Sunt costisitoare (substanțe chimice scumpe), din cauza proceselor de producție complexe.
- 2) Generează o vâscozitate ridicată la temperatură scăzută.
- 4) Întârză procesul de hidratare și stabilizare a cimentului.
- 5) Nu funcționează bine în ciment care conține sare.
- 6) Suferă de degradare termică la temperaturi extreme ridicate.

Prin urmare, un obiect al prezentei invenții este acela de a furniza un aditiv pentru suspensiile de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă, care a înlătură problemele menționate mai sus.

Un alt obiect al prezentei invenții este acela de a reda o metodă simplificată pentru producerea unui astfel de aditiv.

Scurtă descriere a invenției

În această invenție, sunt redați aditivi pentru suspensiile de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă care conțin microsilice modificată chimic și polimeri organici.

În prezenta invenție, s-a descoperit, în mod surprinzător, că prin adăugarea de monomeri organici la microsilicea modificată chimic, se obțin aditivi eficienți pentru suspensiile de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă.

Prezenta invenție redă un aditiv pentru suspensii de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă care cuprind microsilice având o dimensiune a particulelor cuprinsă în intervalul de la 0,02 μm la 45 μm , cantitatea de microsilice fiind cuprinsă în intervalul de 1-80% în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, suprafața microsilice cuprinzând silan polimerizabil, silanul polimerizabil fiind într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,01 - 20% în greutate față de greutatea totală a microsilice uscate și aditivul cuprinzând în plus cel puțin un monomer derivat de acrilamidă.

Într-un aspect, prezenta invenție redă un aditiv pentru pierderi de fluid pentru suspensiile de ciment pentru puțuri petroliere și lichide de foraj pe bază apoasă, în care

aditivul de pierdere de fluid cuprinde microsilice, în care microsilica este sub formă de particule de SiO_2 amorf obținut dintr-un procedeu în care silicea este redusă la SiO -gazos și produsul de reducere sunt oxidat în faza de vapori și condensat pentru a se forma silice amorfă care conține > 90% în greutate silice (SiO_2) și având o densitate specifică de 2,1 – 2,3 g/cm^3 , o arie a suprafeței de 12 – 40 m^2/g și o dimensiune a particulelor cuprinsă în intervalul de 0,02 μm la 45 μm , într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 1-80% în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, suprafața microsilicei cuprinzând silan polimerizabil într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,01 - 20% în greutate față de greutatea totală a microsilicei uscate și aditivul pentru pierderea de fluid cuprinzând în plus cel puțin un monomer derivat de acrilamidă selectat din grupul constând din acrilamidă (AAm), acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA), vinilformamidă, N-terț-butilacrilamidă (NTBAAm), N-(Hidroximetil)acrilamidă (NHMAAm), N,N'-Metilenebisacrilamidă (NNMBAAm), vinilbutirolactamă, acrilonitril, și 2-(dimetilamino)metacrilat de etil.

Conform unui mod de realizare a invenției, aditivul cuprinde în plus cel puțin un monomer nesaturat acid.

Conform unui mod de realizare a invenției, respectivul cel puțin un monomer derivat al acrilamidei este selectat din grupul format din acrilamidă (AAm), acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA), vinilformamidă, N-terț-butilacrilamidă (NTBAAm), N-(Hidroximetil)acrilamidă (NHMAAm), N,N'-Metilenbisacrilamidă (NNMBAAm), vinilbutirolactamă, acrilonitril, și 2-(dimetilamino)metacrilat de etil.

Într-un mod de realizare a invenției, respectivul cel puțin un monomer nesaturat acid menționat este selectat din grupul care constă din acid acrilic (AA), acid metacrilic, anhidridă maleică (MA), acid itaconic, acid 4-vinilbenzensulfonic, și acid vinilfosfonic.

Într-un mod de realizare a invenției, aditivul cuprinde monomerii derivați de acrilamidă acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS) și N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA).

Într-un mod de realizare a invenției, aditivul cuprinde monomerii derivați de acrilamidă acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA) și acrilamidă (AAm).

Într-un mod de realizare a invenției, aditivul cuprinde monomerii derivați de acrilamidă acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA) și acrilamidă (AAm) și monomerul nesaturat acid, acidul acrilic (AA).

Într-un alt mod de realizare a invenției, cantitatea de microsiline care cuprinde silan polimerizabil pe suprafața sa este cuprinsă în intervalul de 20 – 70 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 20 – 60 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 25 – 55 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 25 – 50 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 30 – 50 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 30 – 40 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

Într-un alt mod de realizare a invenției, respectivul cel puțin un monomer derivat de acrilamidă este prezent într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 20-90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 50-90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 60-80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

Într-un alt mod de realizare a invenției, respectivul cel puțin un monomer nesaturat acid menționat este prezent într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1 -20 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 1 – 15 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 2-10 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

Într-un alt mod de realizare a invenției, distribuția dimensională a particulelor aditivului măsurată prin metoda de difuzie a luminii este cuprinsă în intervalul de la 0,05 μm la 500 μm cu o dimensiune medie (D50) cuprinsă în intervalul de 5 μm la 20 μm .

Într-un mod de realizare a invenției, silanul polimerizabil este selectat din grupul care constă din viniltrimetoxisilan, trietoxivinilsilan, viniltris(2-metoxietoxi)silan, dimetoximetilvinilsilan, dietoxi(metil)vinilsilan, triclorovinilsilan, eter tris(trimetilsilil)silil vinilic, 3-(trimetoxisilil) acrilat de propil, 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil, 3-[tris(trimetilsiloxi)silil] metacrilat de propil și 3-(trietoxisilil)metacrilat de propil.

Într-un mod de realizare a invenției, silanul polimerizabil este viniltrimetoxisilan sau 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil.

Prezenta invenție se referă în plus la o metodă de producere a unui aditiv pentru suspensii de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă care cuprinde etapele de:

a) modificare a suprafeței microsilinei cu silan polimerizabil prin aducerea în contact a microsilinei într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 80 – 99,9 % în greutate față de greutatea

totală a substanței uscate, cu silan polimerizabil într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1-20 % în greutate față de greutatea totală a microsilinei uscate;

b) polimerizare a microsilinei modificate cu silan polimerizabil într-o cantitate de 1 – 80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, cu cel puțin un monomer derivat de acrilamidă într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 50 – 90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

Într-un alt aspect, prezenta invenție redă o metodă de producere a unui aditiv pentru pierderea de fluid pentru suspensii de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă conform invenției, care cuprinde etapele de:

a) modificare a suprafeței microsilinei cu silan polimerizabil prin aducerea microsilinei într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 80 - 99,9 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate în contact cu un silan polimerizabil într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1 - 20 % în greutate față de greutatea totală a microsilinei uscate;

b) polimerizare a microsilinei modificate cu silan polimerizabil într-o cantitate de 1 – 80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate cu cel puțin un monomer derivat de acrilamidă selectat din grupul care constă din acrilamidă (AAm), 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic acid (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA), vinilformamidă, N-(hidroximetil)acrilamidă (NHMAAm), N,N'-metilenebisacrilamidă (NNMBAAm), vinilbutirolactamă, acrilonitril, și 2-(dimetilamino)metacrilat de etil, într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 50 – 90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

Într-un mod de realizare a invenției, microsilinea modificată cu silan polimerizabil este polimerizată în plus cu cel puțin un monomer nesaturat acid într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1 – 20 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

Într-un mod de realizare a invenției, suprafața microsilinei este modificată cu silan polimerizabil utilizând o metodă uscată.

Într-un mod de realizare a invenției, suprafața microsilinei este modificată cu silan polimerizabil utilizând o metodă umedă.

Într-un mod de realizare a invenției, microsilinea modificată cu silan polimerizabil este polimerizată utilizând o tehnică de polimerizare cu radicali liberi.

Într-un mod de realizare a invenției, respectivul cel puțin un monomer derivat de acrilamidă menționat este selectat din grupul care constă din acrilamidă (AAm), acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA),

vinilformamidă, N-(Hidroxi)metilacrilamidă (NHMAAm), N,N'-Metilenebisacrilamidă (NNMBAAm), vinilbutirolactamă, acrilonitril, și 2-(dimetilamino)metacrilat de etil.

Într-un mod de realizare a invenției, respectivul cel puțin un monomer nesaturat acid menționat este selectat din grupul care constă din acid acrilic (AA), acid metacrilic, anhidridă maleică (MA), itaconic acid, acid 4-vinilbenzensulfonic, și acid vinilfosfonic.

Într-un mod de realizare a invenției, silanul polimerizabil este selectat din grupul care constă din viniltrimetoxisilan, trietoxivinilsilan, viniltris(2-metoxietoxi)silan, dimetoximetilvinilsilan, dietoxi(metil)vinilsilan, triclorvinilsilan, eter tris(trimetilsilil)silil vinilic, 3-(trimetoxisilil)acrilat de propil, 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil, 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]metacrilat de propil și 3-(trietoxisilil)metacrilat de propil.

Într-un mod de realizare a invenției, silanul polimerizabil este viniltrimetoxisilan sau 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil.

Acestea și alte caracteristici, avantaje și beneficii și obiecte vor deveni aparente pentru o persoană de specialitate în domeniu, prin luarea în considerare cu atenție a descrierii detaliate și a modurilor de realizare reprezentative ale invenției de mai jos și a desenelor însoțitoare.

Scurtă descriere a desenelor

Vor fi descrise acum modurile de realizare a invenție cu referire la desenele care urmează.

Fig. 1 prezintă o micrografie de scanare electronică a unui aditiv conform invenției preparat conform Exemplului 4.

Fig. 2 prezintă o micrografie de scanare electronică a unui aditiv conform invenției preparat conform Exemplului 4.

Fig. 3 prezintă o micrografie de scanare electronică a unui aditiv conform invenției preparat conform Exemplului 4.

Fig. 4 prezintă distribuția dimensională a particulelor unui aditiv conform invenției preparat conform Exemplului 4 măsurată prin metoda de difuzie a luminii.

Fig. 5 prezintă dezvoltarea rezistenței statice a gelului (linie dreaptă) și a rezistenței la compresiune (linie punctată) în funcție de timp, pentru o suspensie convențională de ciment pentru puțuri petroliere.

Fig. 6 prezintă dezvoltarea rezistenței statice a gelului (linie dreaptă) și a rezistenței la compresiune (linie punctată) în funcție de timp, pentru o suspensie de ciment pentru puțuri petroliere, care cuprinde un aditiv conform invenției.

Descrierea detaliată a invenției

Termenul „microsilice”, utilizat în descrierea și revendicările acestei cereri, se referă la particule de SiO_2 amorfe obținute dintr-un procedeu în care silicea (cuarțul) este redusă la SiO -gazos, iar produsul de reducere este oxidat în faza de vapori și condensat pentru a forma silicea amorfă. Microsilicea poate conține cel puțin 70% în greutate silice (SiO_2) și, de preferință > 90% în greutate și are o densitate specifică de 2,1 – 2,3 g/cm^3 și o suprafață de 12 – 40 m^2/g , tipic 20 m^2/g . Dimensiunea particulelor de microsilice este cuprinsă în intervalul de la 0,02 μm la 45 μm și preferabil este cuprinsă în intervalul de la 0,05 μm la 0,5 μm . Particulele primare sunt substanțial sferice și au o dimensiune medie a particulelor (D50) sub 1 μm , dimensiunea medie a particulelor (D50) poate fi cuprinsă între 0,12 μm și 0,25 μm , dimensiunea medie a particulelor (D50) poate fi în jur de 0,15 μm . Microsilicea este obținută de preferință ca un coprodus la producerea aliajelor de siliciu în cuptoare electrice de reducere.

Mai specific, noii aditivi sunt materiale compozite cuprinzând microsilice, care sunt modificate chimic cu polimer(i). Dimensiunea în masă a particulelor de silice din matricea polimerului îmbunătățește proprietățile de etanșare ale aditivului. Utilizarea unor umpluturi funcționale anorganice, cum ar fi microsilicea modificată reduce semnificativ costul total de producție. Poate oferi alte beneficii pentru cimentarea puțurilor petroliere, cum ar fi îmbunătățirea legăturii dintre ciment și formațiune. În plus, dispersia de compozit are un profil de vâscozitate mai bun în comparație cu soluțiile apoase ale polimerilor sintetici puri. Aditivii de microsilice modificată sunt adecvați pentru aplicații la temperaturi ridicate, precum și în ciment care conține sare. Prezența părții anorganice în compozit extinde stabilitatea termică a matricei polimerice. Compozitul poate fi utilizat în majoritatea fluidelor de foraj pe bază apoasă. În plus, compozitul care cuprinde microsilice și copolimeri hidrofobi, cum ar fi stiren-butadienă, anhidridă maleică sau metacrilat de metil poate fi utilizat pentru fluide de foraj neapoase. Compozitul poate fi produs cu un conținut ridicat de solid, fără a fi necesară diluarea în timpul polimerizării, ceea ce este uzual pentru metodele de polimerizare convenționale. Dispersia concentrată de lichid poate fi utilizată direct, reducând astfel costul procesului de uscare.

Microsilicea modificată chimic este produsă prin lipirea/grefarea polimerului solubil în apă pe suprafața sferelor de microsilice printr-o legătură chimică. Există diferite modalități de a aduce în contact microsilicea cu respectivul polimer menționat pentru a se realiza o astfel de modificare. O cale este prin adăugarea de polimeri cu grupări

funcționale, care reacționează cu suprafața silicei pentru a forma legături covalente sau ionice. O altă cale este aceea de a modifica silicea cu un agent de cuplare, cum ar fi silanul și apoi grefarea polimerului la suprafață prin intermediul agentului de cuplare. Grefarea/cuplarea silicei cu polimerii poate avea loc în stare gazoasă, lichidă sau solidă.

Microsilicea în sine nu poate reduce în mod satisfăcător pierderea prin filtrare. Cu prezenta invenție, filtrarea a fost controlată la valoarea dorită prin utilizarea de silice modificată. Suprafața microsilicei este modificată cu silan polimerizabil prin aducerea în contact a microsilicei cu respectivul silan polimerizabil menționat. Suprafața microsilicei este modificată cu silan polimerizabil prin formarea de legături covalente prin reacția grupărilor de silanol pe suprafața microsilice cu alcoxilsilanul. Produsele finale sunt microsilice polimerizabilă modificată și alcooli.

Ambele metode, uscată și umedă, pot fi utilizate pentru a aduce microsilicea în contact cu silanii polimerizabili. Într-o metodă uscată, silanul polimerizabil ca atare, este sau dizolvat într-un alcool, cum ar fi metanolul, etanolul, poate fi pulverizat pe microsilice. Apoi, amestecul de microsilice/silan polimerizabil este amestecat sau rotit pentru o perioadă de timp și apoi uscat pentru a se obține microsilice modificată. Modificarea uscată poate fi, de asemenea, efectuată printr-un procedeu de depunere în fază de vapori, unde silanul polimerizabil este gazeificat la temperatură ridicată și depus pe particule de silice. Într-o metodă umedă, silanul polimerizabil poate fi adăugat la o dispersie care cuprinde microsilice și apă sau solvent neapos, cum ar fi toluen sau benzen.

Exemple de silani polimerizabili adecvați sunt viniltrimetoxisilan, trietoxivinilsilan, viniltris(2-metoxietoxi)silan, dimetoximetilvinilsilan, dietoxi(metil)vinilsilan, triclorovinilsilan, eter tris(trimetilsilil)silil vinilic, 3-(trimetoxisilil) acrilat de propil, 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil, 3-[tris(trimetilsiloxi)silil] metacrilat de propil, sau 3-(trietoxisilil)metacrilat de propil.

Fără modificarea cu silan polimerizabil, microsilicea aderă slab la matricea polimerică. Conținutul de silice poate fi de până la 80 % în greutate din materialul compozit. Limita cea mai scăzută este de 0,1 % în greutate dar atunci va fi o pierdere de fluid polimeric aproape pur, ceea ce este costisitor. Cantitatea de microsilice din aditiv poate fi cuprinsă în intervalul de 1 – 80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 20 – 70 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 20 – 60 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 25 – 55 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 25 – 50 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 30 – 50 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 30 –

40 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate. Cantitatea de silan polimerizabil este cuprinsă în intervalul de 0,01 – 20 % în greutate față de greutatea totală a microsilei uscate, în intervalul de 0,01 – 10 % în greutate față de greutatea totală a microsilei uscate, în intervalul de 0,5 – 5 % în greutate față de greutatea totală a microsilei uscate, sau în intervalul de 1 – 2 % în greutate față de greutatea totală a microsilei uscate.

Aditivul conform invenției nu provoacă gelifiera la temperaturi scăzute și este utilizabil pentru majoritatea aplicațiilor de cimentare, cum ar fi cimentul de înaltă presiune temperatură ridicată (HPHT), cimentul ușor, cimentarea cu densitate ridicată, cimentul care conține sare etc. Microsileea modificată cu silan polimerizabil poate fi utilizată în alte aplicații, cum ar fi controlul filtrării pentru fluide de foraj și fracturarea fluidelor. Mai mult, poate fi utilizată ca un agent de creștere a viscozității pentru un fluid de recuperare a țiteiului îmbunătățit (EOR).

Pentru a se produce aditivul compozit, microsileea modificată cu silan polimerizabil este copolimerizată cu unul sau mai mulți dintre monomerii menționați mai jos. Lanțul polimeric poate fi copolimer, terpolimer, tetrapolimer sau pentapolimer, etc. Din motive de simplitate, acesta este menționat în cerere drept copolimer, însă alte tipuri de polimeri sunt, fac de asemenea parte din obiectul prezentei invenții.

Monomeri derivați de acrilamidă adecvați sunt selectați din grupul care constă din acrilamidă (AAm), acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA), vinilformamidă, N-terț-butilacrilamidă (NTBAAm), N-(Hidroximetil)acrilamidă (NHMAAm), N,N'-Metenbisacrilamidă (NNMBAAm), vinilbutirolactamă, acrilonitril, și 2-(dimetilamino)metacrilat de etil.

Monomerii nesaturați acizi adecvați sunt selectați din grupul format din acid acrilic (AA), acid metacrilic, anhidridă maleică (MA), acid itaconic, acid 4-vinilbenzensulfonic și acid vinilfosfonic.

Se pot utiliza aditivi care cuprind microsileea modificată cu silan polimerizabil și care cuprind doi monomeri, cum ar fi, de exemplu, amestecuri din doi monomeri derivați de acrilamidă sau amestecuri dintr-un monomer derivat de acrilamidă și un monomer nesaturat acid sau amestecuri din doi monomeri nesaturați acizi. Astfel de amestecuri pot fi utilizate în intervalul de temperatură de 50-150 °C.

Pentru aplicații de fluide de foraj apoase, în special sisteme de apă dulce, s-a dovedit a fi suficientă o compoziție care cuprinde doi monomeri derivați de acrilamidă

împreună cu microsilice modificată cu silan polimerizabil. Aceasta se datorează probabil, salinității scăzute a lichidelor pe bază de apă dulce. Pentru utilizarea ca fluid de foraj pe bază apoasă, un aditiv adecvat conform invenției cuprinde microsilice modificată cu silan polimerizabil și monomerii derivați de acrilamidă acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS) și N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA).

Un aditiv adecvat conform invenției cuprinde microsilice modificată cu silan polimerizabil și monomerii derivați de acrilamidă, acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS) și acrilamidă (AAm).

Se pot utiliza aditivi care cuprind microsilice modificată cu silan polimerizabil și care cuprind trei monomeri cum ar fi, de exemplu, amestecuri de trei monomeri derivați de acrilamidă sau amestecuri de doi monomeri derivați de acrilamidă cu un monomer nesaturat acid sau amestecuri dintr-un monomer derivat de acrilamidă cu doi monomeri nesaturați acizi.

Un aditiv adecvat conform invenției cuprinde microsilice modificată cu silan polimerizabil și monomerii derivați de acrilamidă, acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA) și acrilamidă (AAm).

Un aditiv adecvat conform invenției cuprinde microsilice modificată cu silan polimerizabil și monomerii derivați de acrilamidă, acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS) și N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA) și monomerul nesaturat acid acrilic (AA).

Un aditiv adecvat conform invenției cuprinde microsilice modificată cu silan polimerizabil și monomerii derivați de acrilamidă, acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS) și N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA) și monomerul nesaturat acid, anhidridă maleică (MA).

Se pot utiliza aditivi care cuprind microsilice modificată cu silan polimerizabil și care cuprind patru monomeri cum ar fi, de exemplu, amestecuri de patru monomeri derivați de acrilamidă sau amestecuri de trei monomeri derivați de acrilamidă cu un monomer nesaturat acid sau amestecuri de doi monomeri derivați de acrilamidă cu doi monomeri nesaturați acizi sau amestecuri dintr-un monomer derivat de acrilamidă cu trei monomeri nesaturați acizi.

Pentru cimentarea unui puț petrolier, sunt necesari aditivi care cuprind amestecuri de monomeri derivați de acrilamidă și monomeri nesaturați acizi care conțin o grupare(i) de carboxilat pentru a se realiza o adsorbție mai bună pe fazele încărcate pozitiv ale granulelor de ciment. Pentru aplicații de cimentare, un aditiv adecvat conform invenției

cuprinde silice modificată cu silan polimerizabilă și monomerii derivați de acrilamidă, acidul 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), acrilamida (AAM) și N,N-dimetilacrilamida (NNDMA) și monomerul nesaturat acid, acidul acrilic (AA).

De asemenea, pot fi utilizați aditivi care cuprind microsiline modificată cu silan polimerizabil și care cuprind cinci sau mai mulți monomeri în care monomerii sunt combinați în orice mod posibil, așa cum este descris mai sus.

Monomerul(ii) derivat(ii) de acrilamidă este(sunt) prezent(i) în aditiv într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 20-90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 50-90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 60-80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

Monomerul(ii) nesaturat(i) acid(zi) este(sunt) prezent(i) în aditiv într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1 - 20 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 1 – 15 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 2-10 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

Distribuția dimensională a particulelor, pentru particulele de pierdere de fluid este cuprinsă în intervalul de la 0,05 μm la 500 μm și preferabil în intervalul de la 0,1 μm la 15 μm . Dimensiunea medie (D50) a particulelor este cuprinsă în intervalul de la 5 μm la 20 μm , preferabil în jur de 10 μm .

Metoda pentru producerea unui aditiv pentru suspensii de ciment pentru puțuri petroliere și lichide de foraj pe bază apoasă, cuprinde o primă etapă de modificare a suprafeței microsilinei cu silan polimerizabil, utilizând o metodă uscată sau umedă, în care microsilinea este adusă în contact cu silanul polimerizabil. Microsilicea este modificată chimic pentru a permite o mai bună integrare în rețeaua polimerului. Microsilicea este adăugată într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 80 – 99,9 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate și silanul polimerizabil este adăugat într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1-20 % în greutate față de greutatea totală a microsilinei uscate. Silanul polimerizabil este selectat din grupul specificat mai sus.

Microsilicea modificată cu silan este ulterior polimerizată folosind o tehnică de polimerizare cu radicali liberi. Polimerizarea cu radicali liberi este o metodă utilizată pe scară largă pentru polimerizarea monomerilor nesaturați, în care radicalii liberi inițiază polimerizarea. Aditivii conform invenției pot fi produși prin orice metodă de polimerizare cu radicali liberi cum ar fi polimerizarea în stare solidă, soluție, suspensie sau emulsie.

În etapa de polimerizare, microsilia modificată cu silan într-o cantitate de 1 – 80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate este polimerizată cu cel puțin un monomer derivat de acrilamidă; respectivul cel puțin un monomer derivat de acrilamidă menționat fiind adăugat într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 50 – 90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate și opțional cel puțin un monomer nesaturat acid. Dacă este prezent, respectivul cel puțin un monomer nesaturat acid menționat este adăugat într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,5 – 20 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate. Monomerii derivați de acrilamidă și monomerii nesaturați acizi sunt selectați din grupurile specificate mai sus.

Prepararea aditivilor de pierdere de fluid din silice modificată chimic

Cu excepția cazului în care se specifică altfel, suspensia de microsilia folosită în exemple a fost suspensia Microblock®, care este o suspensie de circa 50% în greutate (%gr) apă și circa 50%gr (pulbere de silice amorfă cu alți aditivi, produsă de Elkem AS.

Procedeele de producere a aditivilor care conțin microsilia este compus din două etape:

1) Modificarea silicei

Pentru a încorpora silicea într-o matrice polimerică, suprafața silicei este modificată cu substanțe chimice, cum ar fi silan polimerizabil. Se aplică metode obișnuite de modificare umedă sau uscată.

Exemplul 1: Modificarea microsilinei cu silan polimerizabil utilizând o metodă uscată

1000 g de microsilia s-au colectat de la un cuptor de producere a siliciului an ARC. Proba s-a uscat la 105 °C peste noapte. După uscarea peste noapte, proba s-a încărcat într-un amestecător Hubert și peste microsilia s-au pulverizat 20 g de 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil was. Amestecul s-a amestecat timp de 30 min și ulterior s-a uscat peste noapte, la 40 °C, în vid.

Exemplul 2: Modificarea microsilinei cu silan polimerizabil utilizând o metodă umedă

Microsilia s-a uscat peste noapte la a temperature de 105 °C. Apoi, 300 g de microsilia uscată s-au dispersat în 1000 mL de toluene și s-au spălat rapid cu azot. Temperatura a fost crescută la 50 °C. După creșterea temperaturii, s-au adăugat, în porții, 15 g de 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil. Amestecul s-a agitat, peste noapte, sub reflux,

la 50 °C. Silicea modificată s-a filtrat și s-a spălat cu 200 ml etanol de două ori. În final, amestecul s-a uscat, peste noapte, la 40 °C, sub vid.

Metoda de modificare uscată este mai rapidă și mai eficientă din punct de vedere al costului, în comparație cu metoda de modificare umedă.

2) Polimerizarea

Microsilicea modificată cu silan polimerizabil este polimerizată cu unul sau câțiva monomeri derivați de acrilamidă și opțional unul sau mai mulți monomeri nesaturați acizi utilizând o tehnică de polimerizare cu radicali liberi, care poate fi condusă prin metode de polimerizare în stare solidă, soluție, emulsie, emulsie invertită, mini-emulsie sau suspensie. Exemple de monomeri care pot fi polimerizați cu microsilice modificată cu silan polimerizabil sunt monomerii derivați de acrilamidă selectați din grupul care constă din acrilamidă (AAm), acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA), vinilformamidă, N-terț-butilacrilamidă (NTBAAm), N-(hidroximetil)acrilamidă (NHMAAm), N,N'-metilenbisacrilamidă (NNMBAAm), vinilbutirolactamă, acrilonitril și 2-(dimetilamino)metacrilat de etil și monomerii nesaturați acizi din grupul care constă din acid acrilic (AA), acid metacrilic, anhidridă maleică (MA), acid itaconic, acid 4-vinilbensensulfonic, și acid vinilfosfonic.

Au fost utilizați inițiatori de radicali liberi cum ar fi persulfat de potasiu, persulfat de amoniu, peroxid de benzoil, 2,2'-azobisisobutironitril (AIBN), peroxid de terț-butil. În plus, se pot utiliza inițiatori redox.

Exemplul 3: Polimerizarea în soluție

- 1) 15 g de microsilice modificată cu 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil, preparată utilizând metoda uscată cu utilizarea a 1,5% gr de 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil în greutate față de microsilicea uscată, s-a amestecat uscată cu 25 g acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS) și 7 g N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA) monomeri și s-a amestecat în 200 mL de apă deionizată.
- 2) pH-ul amestecului s-a ajustat la 7 utilizând 50% gr soluție de NaOH.
- 3) Amestecul s-a transferat apoi într-un balon de 500 litri echipat cu un condensator de reflux, agitator magnetic și termometru.
- 4) Vasul de reacție s-a încălzit la 60 °C.
- 5) S-au adăugat 0,33 g persulfat de amoniu dizolvat în 10 ml apă ca inițiator de radicali liberi pentru a se iniția reacție.
- 6) Reacția s-a efectuat timp de 2 ore, în final obținându-se o suspensie vâscoasă.

Exemplul 4: Polimerizarea în soluție

- 1) 15 g de microsiline modificată cu 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil, preparată utilizând metoda uscată prin utilizarea a 1,5% gr 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil în greutate față de microsilinea uscată s-au amestecat în stare uscată cu 2,5 g acid acrilic (AA), 2 g acrilamidă (AAm), 3 g N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA) și 25 g acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS) ca monomeri și s-au amestecat în 200 mL de apă deionizată.
- 2) pH-ul amestecului s-a ajustat la 7 utilizând 50% gr de soluție de NaOH.
- 3) Amestecul s-a transferat apoi într-un balon de 500 litri echipat cu condensator de reflux, agitator magnetic, azot gazos și termometru.
- 4) Vasul de reacție s-a încălzit la 60 °C.
- 5) S-au adăugat 0,33 g persulfat de amoniu dizolvat în 10 ml apă ca inițiator de radicali liberi pentru a iniția reacția.
- 6) Reacția s-a efectuat timp de 2 ore, la final fiind obținută o suspensie vâscoasă.

Exemplul 5: procedeu de polimerizare semi-continuu în soluție

- 1) Soluția A constând din 15 g de microsiline modificată cu 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil amestecat în stare uscată cu 25 g acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), 3 g acrilamidă (AAm), și 7gm N, N-dimetilacrilamidă (NNDMA) ca monomeri s-a amestecat în 200 mL de apă deionizată.
- 2) pH-ul amestecului s-a ajustat la 7 utilizând soluție de NaOH 50% gr.
- 3) Soluția B constând din 0,33 g persulfat amoniu s-a dizolvat în 10 ml de apă ca inițiator de radicali liberi.
- 4) 10 % din totalul de soluții A și B, în acest caz, 25,5 g de soluție A și 1,03 g de soluție B, s-au transferat într-un balon de 500 litri echipat cu condensator de reflux, agitator magnetic, azot gazos, și termometru.
- 5) Vasul de reacție s-a încălzit la 60 °C.
- 6) Restul de soluții A și B s-a alimentat în vasul de reacție utilizând 2 pompe metrice în decurs de 75 min.
- 7) Reacția s-a efectuat timp de 1 oră după ce s-a terminat adăugarea soluțiilor.
- 8) Reacția s-a terminat prin răcirea la temperatura camerei și în final s-a obținut o suspensie vâscoasă.

Morfologia microsilinei modificate cu aditiv

Figurile 1, 2 și 3 prezintă micrografii de scanare electronică ale unui aditiv conform invenției produs prin procedura descrisă în Exemplul 4. Materialul compozit este un aglomerat mare umplut cu microsilice, care este înconjurată de materiale polimerice. La forfecarea ridicată, astfel de particule se deformează și umplu golurile dintre particulele de ciment și reduc pierderea de fluid. Dimensiunea materialului compozit conform invenției menționat a fost măsurată și prin metoda de difuzie a luminii, așa cum este prezentat în figura 4.

Cimentarea puțurilor petroliere

Pentru a ilustra aplicarea noii invenții, au fost efectuate, conform standardului API 10, teste de cimentare a puțurilor petroliere folosind microsilice modificată chimic cu polimeri conform invenției. Suspensia Microblock® produsă de Elkem AS a fost utilizată ca materie primă pentru a se prepara microsilicea modificată. Celelalte substanțe chimice, cum ar fi aditivul de pierdere de fluid convențional, dispersantul, întârzieterul și de-spumantul sunt substanțe chimice uzuale pentru a formula un ciment de puț petrolier. Faina de silice, Milisil M10 (23 μm & 2,65 sg (greutate specifică)) furnizată de Sibelco a fost utilizată pentru a preveni retrogresia rezistenței la temperaturi peste 110°C. Cimentul G a fost furnizat de Dyckerhoff (finețea (Blaine) a fost de 326 m²/kg).

Pentru prepararea și caracterizarea suspensiei de ciment au fost utilizate următoarele echipamente: reometru Fann 35 cu termo-cupă, atmosferic și HPHT (presiune înaltă temperatură ridicată), consistometere, echipament pentru măsurarea pierderii de fluid (HPHT), analizor ultrasonic de rezistență la compresiune (UCA), amestecător în contrasens cu viteză constantă, cilindru de măsurare de 200 - 250 ml și balanță de precizie.

Utilizarea microsilicei modificate chimic într-o suspensie standard de 1,9 sg (greutate specifică) pentru puțuri petroliere

Exemplul 6

Formularea de ciment prezentată în Tabelul 1 a fost utilizată pentru prepararea unei suspensii de ciment cu o densitate de 1,9 g/cm³. În acest exemplu, performanța substanței chimice dezvoltate a fost testată într-un model tipic de ciment pentru puțuri petroliere, cu o densitate (greutate specifică) de 1,9 g/cm³. Suspensiile 1 și 2 au fost preparate fără aditivi pentru pierderea de fluid. În suspensiile 1 și 2, s-au adăugat suspensia Microblock® cu o cantitate de 25% și, respectiv, 33% din greutatea cimentului. Suspensia 3 a fost preparată utilizând un aditiv polimeric convențional de pierdere de fluid care conține acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic, acrilamidă și N-vinil-N-alchilalcanamidă într-o cantitate de 1% din greutatea cimentului (BWOC). Suspensia 4 a fost preparată cu un aditiv de

pierdere de fluid conform invenției, preparat conform Exemplului 4, cu o cantitate de 1% în greutate echivalent uscat față de greutatea cimentului.

Viscozitatea plastică a fost măsurată în centipoise (cP), care este egal cu un milipascal secundă (mPa · s) în unități SI ($1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s} = 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).

Limita de elasticitate a fost măsurată în livre/100 picioare pătrate (lbs/100ft²), care este egal cu 0,049 kg/m² în unități SI.

Densitatea sau greutatea specifică (sg) a suspensiilor este măsurată în gram pe centimetru cub (g/cm³).

Tabelul 1: Formulări de ciment pentru puțuri petroliere HPHT cu și fără aditivi de pierdere de fluid.

Suspensii de ciment HPHT 1,9 sg	suspensia 1 (fără aditiv de pierdere de fluid)		suspensia 2 (fără aditiv de pierdere de fluid)		suspensia 3 (cu aditiv de pierdere de fluid convențional)		suspensia 4 (cu aditiv de pierdere de fluid conform invenției)	
	20 °C	85 °C	20 °C	85 °C	20 °C	85 °C	20 °C	85 °C
Apă, g	233,3		174,1		275,0		247,0	
dispersant HT (temperatură ridicată), g	4,1		4,1		4,2		4,2	
FLAC (aditiv de pierdere de fluid pentru ciment), g	0,0		0,0		5,7		33,5	
întârziator HT (temperatură ridicată), g	1,9		1,9		2,0		2,0	
Suspensie Microblock®, g	162,7		272,6		84,9		84,9	
Silcolapse 140, g	1,9		1,9		2,0		2,0	
Făină de silice, g	189,8		174,1		198,1		198,1	
Ciment G, g	542,3		545,2		565,9		565,9	
FLAC (aditiv de pierdere de fluid pentru ciment) % BWOC (în greutate față de ciment)	0,0		0,0		1,0		1,0	
Citiri de vâscozitate la rpm	20 °C	85 °C	20 °C	85 °C	20 °C	85 °C	20 °C	85 °C
300	40	29	76	45	180	155	134	136
200	32	22	65	39	130	114	96	97
100	21	13	52	32	75	69	54	54
60	17	10	46	29	51	48	36	35
30	13	7	42	28	31	30	21	19
6	11	5	39	25	14	9	7	5
3	10	4	39	25	10	5	6	3
Vâscozitate plastică cP (mPa·s)	28,5	24	36	19,5	157,5	129	120	123

Limita de elasticitate lbs/100ft ² (kg/m ²)	11,5 (0,56)	5 (0,25)	40 (1,96)	25,5 (1,25)	22,5 (1,10)	26 (1,27)	14 (0,69)	13 (0,64)
Densitate (sg) la 20 °C, g/cm ³	1,9		1,9		1,9		1,9	
Pierdere de fluid, ml, la 150 °C	666		267		59		48	
Turtă de filtrare, mm	uscat		uscat		28		25	

Rezultatele prezentate în tabelul 1 indică faptul că microsilia nu poate controla filtrarea de una singură. Suspensiile 1 și 2 prezintă pierderi mari de fluid. Creșterea cantității de microsilia reduce firul de fluid, dar valoarea de 267 ml după 30 de minute este încă destul de mare și nu este posibil să se utilizeze în mod eficient un astfel de ciment. În plus, creșterea conținutului de microsilia mărește vâscozitatea la o valoare nedorită. Suspensia de ciment preparată cu un aditiv de pierdere de fluid HPHT polimeric convențional care conține acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic, acrilamidă și N-vinil-N-alchilalanamidă (suspensia 3) asigură o pierdere de fluid de 59 ml. Suspensia 4 preparată cu un aditiv pentru pierderea de fluid conform invenției, preparat în conformitate cu Exemplul 4, cu 1% în greutate echivalent uscat, față de greutatea cimentului, asigură o pierdere de fluid de numai 48 ml și o turtă cu filtru mai subțire. Vâscozitatea suspensiei 4 a fost stabilă și destul de similară la temperaturi de 20 °C și 85 °C.

Tabelul 2 prezintă formularea de ciment pentru puțuri petroliere HPHT fără utilizarea de suspensie Microblock® sau de alte materiale pozzolanice. A fost adăugată numai faină de silice pentru a preveni retrogresiunea rezistenței. În suspensia 5 s-a utilizat un aditiv polimeric de pierdere de fluid HPHT convențional care conține acid 2-acrilamido-2-metilpropane sulfonic, acrilamidă și N-vinil-N-alchilalanamidă. Suspensia 6 a fost preparată folosind un aditiv pentru pierderea de fluid conform invenției, preparat conform Exemplului 4 Din nou, cimentul pentru puțuri petroliere HPHT cuprinzând un aditiv conform invenției prezintă rezultate bune la 150 °C.

Tabelul 2: formulări și performanțe ale cimentului pentru puțuri petroliere HPHT.

suspensii de ciment HPHT 1,9 sg	suspensia 5 (cu aditiv de pierdere de fluid convențional)	suspensia 6 (cu aditiv de pierdere de fluid conform invenției)
Apă, g	324,5	302,0
HT dispersant, g	4,4	4,4
FLAC, g	5,9	29,6

HT întârziator, g	1,8		1,8	
Agent de despumare siliconic, g	2,1		2,1	
Făină de silice, g	206,7		206,7	
Ciment G, g	590,6		590,6	
FLAC % BWOC	1,0		1,0	
Citiri de vâscozitate la rpm	20 °C	85 °C	20 °C	85 °C
300	209	132	193	122
200	146	89	135	84
100	79	46	71	45
60	49	28	44	28
30	26	13	23	15
6	7	2	6	4
3	4	1	4	2
Viscozitate plastică, cP (mPa·s)	195,0	129,0	183,0	115,5
Limita de elasticitate, lbs/100 ft ² (kg/m ²)	14,0 (0,69)	3,0 (0,15)	10,0 (0,49)	6,5 (0,32)
Densitate (sg) la 20 °C, g/cm ³	1,9		1,9	
Pierdere de fluid, ml, la 150 °C	47		36	
Turtă de filtrare, mm	40		15	

Suspensiile 7 și 8 au fost preparate cu adăugarea de sare de clorură de sodiu 18% în volum față de volumul de apă proaspătă. Cementul cu sare este utilizat în mod obișnuit pentru a cimenta formațiuni care conțin sare, pentru a se evita hidratarea sării cu ciment obișnuit cu puț petrolier. Controlul filtrării pentru acest tip de ciment necesită un aditiv pentru pierderea de lichid care este compatibil cu sarea de NaCl. Suspensia 7 a fost preparată cu un aditiv polimeric de pierdere de fluid HPHT convențional care conține acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic, acrilamidă și N-vinil-N-alchilcanamidă, în timp ce suspensia 8 a fost preparată cu un aditiv pentru pierderea de fluid conform invenției, preparat conform cu Exemplul 4.

Aditivul conform invenției asigură un control eficient al filtrării cementului cu sare.

Tabelul 3: Formulări de ciment cu sare pentru puțuri petroliere HPHT și performanță.

Ciment cu sare HPHT de 1,9 sg	suspensie 7 (cu aditiv de pierdere de fluid conventional)	slurry 8 (cu aditiv de pierdere de fluid conventional conform invenției)
Apă, g	304,8	282,0
Dispersant, g	4,2	4,2
Aditivi de pierdere de fluid, g	5,6	28,0
Întârziator, g	2,2	2,2

Despumant siliconic, g	2,0		2,0	
NaCl, g	56,1		56,1	
Făină de silice, g	195,6		195,6	
Ciment-G, g	558,8		558,8	
FLAC % BWOC	1,0		1,0	
Citiri de vâscozitate la rpm	20 °C	85 °C	20 °C	85 °C
300	173	62	181	59
200	121	41	129	40
100	65	21	73	20
60	41	12	47	12
30	21	7	27	5
6	5	1	10	2
3	3	<1	7	0
Vâscozitate plastică, cP (mPa·s)	162	61,5	162	58.5
Limită de elasticitate, lbs/100ft ² (kg/m ²)	11 (0,54)	0,5 (0,03)	19 (0,93)	0.5 (0.03)
Apă liberă, ml	4		2	
Densitate (sg) at 20 °C, g/cm ³	1,9		1,9	
Temp pierdere de fluid, °C	150		150	
Pierdere de fluid, ml	22		22	
Turtă de filtrare, mm	3		2	

Tabelul 4 prezintă modelul și performanța unui aditiv pentru pierderea de fluid conform invenției (suspensia 10), care a fost produs conform Exemplului 4, comparativ cu un aditiv polimeric convențional de pierdere de fluid HPHT care conține acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic, acrilamidă și N-vinil-N-alchilalcanamidă (suspensia 9) într-o formulare ușoară cu densitatea de 1,35 sg. La o cantitate de 1,5% BWOC, aditivul conform invenției asigură un model bun de suspensie de ciment.

Tabelul 4: Formulări și performanță a cimentului HPHT ușor, densitate 1,35 sg.

	suspensia 9 (cu aditiv de pierdere de fluid convențional)	suspensia 10 (cu aditiv de pierdere de fluid conform invenției)
Ciment HPHT 1,35 sg		
Apă, g	280,5	263,1
Dispersant, g	0,9	0,9
Aditiv de pierdere de fluid, g	4,4	21,8
Întârzietor, g	1,7	1,7
Microblock® slurri, g	144,8	144,8
Despumant siliconic, g	1,5	1,5

Cenosphere, g	87,4		87,4	
Ciment G, g	291,3		291,3	
FLAC % BWOC	1,5		1,5	
Citiri de vâscozitate la rpm	20 °C	85 °C	20 °C	85 °C
300	79	79	93	65
200	61	60	72	50
100	42	38	47	30
60	32	27	35	20
30	24	18	25	14
6	20	6	10	5
3	17	5	9	4
Viscozitate plastică, cP (mPa·s)	55,5	61,5	69	52,5
Limita de elasticitate, lbs/100 ft ² (kg/m ²)	23,5 (1,15)	17,5 (0,86)	24 (1,18)	12,5 (0,61)
Apă liberă, ml	0		0	
Densitate (sg) la 20 °C, g/cm ³	1,35		1,35	
Pierdere de fluid temp, °C	85		85	
Pierdere de fluid, ml	32		24	
Turtă de filtrare, mm	8		7	

Similar cimentului pentru puțuri petroliere, materialele polimerice sintetice sunt folosite pentru controlul pierderilor de fluid pentru un fluid de foraj apos HPHT (presiune înaltă, temperatură ridicată), care este folosit pentru forarea puțurilor cu temperaturi de fund > 150°C. Astfel de materiale trebuie să reziste la o temperatură ridicată, care poate fi cuprinsă în intervalul de 150-250°C. Compozitul de microsiline modificată are particule deformabile cu dimensiuni mari, care pot forma o turtă de filtrare elastică pe suprafața formațiunii și pot reduce pierderea de fluid.

Tabelele 5 și 6 prezintă formularea și performanța unui fluid de foraj apos HPHT cu o greutate specifică (sg) de 2,1 care conține aditivul conform invenției, ca aditiv de pierdere de fluid. Aditivii de pierdere de fluid din Tabelele 5 și 6 sunt produși conform procedurii descrise în Exemplul 3.

Rezultatele arată că materialul dezvoltat este stabil la o temperatură de 200°C. Pierderea de fluid a fost cuprinsă în intervalul de 20-22 ml după îmbătrânirea termică la 175°C și, respectiv, la 200 °C. Vâscozitatea a fost stabilă după îmbătrânirea termică.

Tabelul 5: Formularea unui fluid de foraj apos HPHT cu sg 2,1 care cuprinde un aditiv de pierdere de fluid conform invenției, preparat în conformitate cu procedura descrisă în exemplul 3.

Material	Cantitate (g)	Cantitate (ml)	Timp de amestecare (min)
Apă	465,0	465,0	
Montmorilonit modificat	12,0	4,6	5
NaOH	1,0	0,5	10
Aditiv de pierdere de fluid din lignit - Chemtrol™ X de la Baker Hughes	9,8	9,8	5
Aditiv de pierdere de fluid conform invenției preparat conform Exemplului 3	50,0	45,5	5
Tetroxid de mangan (Mn ₃ O ₄)	974,0	202,9	10
Dispersant HPHT	10,0	10,0	2
Total	1521,8	738,3	37

Tabelul 6: Performanța unui fluid de foraj apos HPHT de 2,1 sg care cuprinde aditiv de pierdere de fluid conform invenției preparat conform procedurii descrise în Exemplul 3.

Fluid de foraj apos HPHT de 2,1 sg			
Îmbătrânire termică 16 h	BSHA (înainte de îmbătrânire termică statică)	ASHA (după îmbătrânire termică statică)	ASHA (după îmbătrânire termică statică)
		175 °C	200 °C
Reologie la 50 °C			
600 rpm	151	152	126
300 rpm	90	92	76
200 rpm	67	71	59
100 rpm	42	47	40
6 rpm	10	14	12
3 rpm	8	12	11
Geluri 10", lb/100 ft ² (kg/m ²)	9 (0,44)	12 (0,59)	10 (0,49)
Geluri 10', lb/100 ft ² (kg/m ²)	16 (0,78)	14 (0,69)	12 (0,59)
Viscozitate plastică, cP (mPa·s)	61	60	50
Limita de elasticitate, lb/100 ft ² (kg/m ²)	29 (1,42)	32 (1,57)	26 (1,27)
Sag Statică			
Factor Sag Static		0,500	0,506
Densitate la 20 °C, g/cm ³	2,09	2,1	2,1
Filtrare			
Pierdere de fluid la 175 °C, ml	12	20	22
Turtă de filtrare, mm	8	7	9

Compozitele din microsilice modificată și derivați de acrilamidă au o capacitate ridicată de retenție a apei și pot controla filtrarea fluidelor apoase din câmpul petrolier și sunt astfel adecvate ca aditivi pentru pierderea de fluid în fluidele de foraj apoase, așa cum este prezentat în tabelul 6 de mai sus.

Tabelul 7 prezintă exemple de formulări de aditivi conform prezentei invenții. Cantitatea de apă din formulări a fost de 200 ml. Toate cantitățile exprimate în greutate din tabelul 7 sunt în grame. În plus față de cantitatea de monomer, s-au adăugat 0,2 g persulfat de potasiu și 5 g hidroxid de sodiu.

Tabelul 7 – formulări de aditivi invenției

Formulare	microsilice modificată cu 3-trimetoxisilil)metacrilat de propil (g)	Acrilamidă (AAm) (g)	acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS) (g)	acid acrilic (AA) (g)	N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA) (g)	Anhidridă maleică (MA) (g)
1	15	3	25	0	0	0
2	15	3	22	0	3	0
3	15	0	20	2	6	0
4	15	0	20	0	6	2
5	15	3	20	2	3	0
6	10	3	22	0	3	0
7	20	3	22	0	3	0
8	15	0	20	0	10	0

Exemplul 7

Aditivul conform invenției a fost testat în suspensie de ciment. În timpul procesului de întărire, suspensia de ciment este transformată mai întâi într-o stare de gel și în final este transformată în stare solidă. Pentru a se atenua riscul migrării gazelor prin coloana de ciment în timpul procesului de împietrire/întărire, timpul de tranziție ar trebui să fie cât mai scurt posibil și dezvoltarea rezistenței la compresiune ar trebui să fie cât mai rapidă posibil. Timpul de tranziție este timpul necesar pentru creșterea rezistenței statice a gelului de la 50 la 500 psi (3,45 - 34,5 bar). Timpul de tranziție trebuie să fie mai mic de 40 min și, de preferință, mai mic de 30 min pentru a atenua migrarea gazelor.

Analizările de rezistență statică a gelului (SGSA) furnizate de compania Ametek Oil & Gas utilizează atenuarea acustică/ultrasonică pentru a monitoriza procesul de întărire a cimentului unui puț petrolier în condiții de temperatură și presiune la adâncime. Echipamentul măsoară dezvoltarea rezistenței statice a gelului și dezvoltarea rezistenței compresive a unei suspensii de ciment în funcție de timp.

S-a observat o scurtare a timpului de tranziție pentru suspensia de ciment care conține aditivul conform invenției. Figurile 5 și 6 prezintă procesul de întărire a suspensiilor 5 și 6 preparate pentru cimentarea unui puț petrolier, așa cum este arătat în tabelul 2. Suspensia 6 cuprinde un aditiv conform invenției, preparat conform exemplului 4. Suspensia 5 cuprinde un aditiv polimeric de pierdere de fluid HPHT convențional care conține acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic, acrilamidă și N-vinil-N-alchilcanamidă. Testele au fost efectuate la o temperatură de 150°C și o presiune de 3000 psi (206,8 bar). Timpul de tranziție a fost de 36 min pentru suspensia 5 și 9 min pentru suspensia 6. În

plus, rezistența la compresiune a fost dezvoltată mult mai rapid pentru suspensia 6 formulată cu aditivul conform prezentei invenții, comparativ cu suspensia 5 formulată cu un aditiv de pierdere de fluid HPHT polimeric convențional. În decurs de 12 ore de întărire, suspensia 5 a atins o rezistență la compresiune de 1802 psi (124,24 bar) în timp ce suspensia 6 a atins o rezistență la compresiune de 2427 psi (167,33 bar).

Aceasta indică faptul că cimentul preparat cu un aditiv conform prezentei invenții oferă beneficii suplimentare în ceea ce privește proprietățile unei suspensii de ciment, și anume prevenirea migrării gazelor prin scurtarea timpului de tranziție și creșterea timpurie într-o mare măsură a rezistenței la compresiune.

Aditivii conform invenției pot fi utilizați în formulări pentru cimentarea puțurilor petroliere sau pentru fluide de foraj pe bază apoasă. Aditivii conform invenției sunt utilizați, de exemplu, ca aditivi pentru pierderea de fluid și, de asemenea, ca modificatori de vâscozitate (agenți de creștere a vâscozității) pentru aplicații de fracturare sau recuperare a țiteiului (EOR).

După ce au fost descrise modurile de realizare preferate ale invenției, va fi evident pentru specialiștii în domeniu că pot fi utilizate și alte moduri de realizare care încorporează conceptele respective. Acestea și alte exemple ale invenției, ilustrate mai sus, sunt destinate numai exemplificării și scopul real al invenției este determinat de revendicările care urmează.

REVEDICĂRI

1. Aditiv de pierdere de fluid pentru suspensii de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă, **caracterizat prin aceea că**, aditivul de pierdere de fluid cuprinde microsilice, în care microsilicea este SiO_2 amorf sub formă de particule, obținut dintr-un procedeu în care silicea este redusă la SiO -gazos și produsul de reducere este oxidat în faza de vapori și condensat pentru a forma silice amorfă care conține > 90 % în greutate de silice (SiO_2) și având o densitate specifică de 2,1 – 2,3 g/cm^3 , o arie a suprafeței de 12 – 40 m^2/g și o dimensiune a particulei cuprinsă în intervalul de 0,02 μm la 45 μm , într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 1-80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, suprafața microsilice cuprinde silan polimerizabil într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,01 – 20 % în greutate față de greutatea totală a microsilice uscate, și aditivul de pierdere de fluid cuprinde în plus cel puțin un monomer derivat de acrilamidă selectat din grupul care constă din acrilamidă (AAm), acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA), vinilformamidă, N-terț-butilacrilamidă (NTBAAm), N-(hidroximetil)acrilamidă (NHMAAm), N,N'-metilenbisacrilamidă (NNMBAAm), vinilbutirolactamă, acrilonitril, și 2-(dimetilamino)metacrilat de etil.

2. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 1, care cuprinde în plus cel puțin un monomer nesaturat acid.

3. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 2, în care respectivul cel puțin un monomer nesaturat acid menționat este selectat din grupul care constă din acid acrilic (AA), acid metacrilic, anhidridă maleică (MA), acid itaconic, acid 4-vinilbenzensulfonic, și acid vinilfosfonic.

4. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 1, în care monomerii derivați de acrilamidă sunt acidul 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS) și N,N-dimetilacrilamida (NNDMA).

5. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 1, în care monomerii derivați de acrilamidă sunt acidul 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamida (NNDMA) și acrilamida (AAm).

6. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 3, în care monomerii derivați de acrilamidă sunt acidul 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamida (NNDMA) și acrilamida (AAm), și monomerul nesaturat acid este acidul acrilic (AA).

7. Aditiv de pierdere de fluid conform oricăreia dintre revendicările precedente, în care cantitatea de microsilice care cuprinde pe suprafața sa silan polimerizabil este cuprinsă în intervalul de 20 – 70 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 20 – 60 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 25 – 55 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 25 – 50 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 30 – 50 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 30 – 40 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

8. Aditiv de pierdere de fluid conform oricăreia dintre revendicările precedente, în care respectivul cel puțin un monomer derivat de acrilamidă este prezent într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 20-90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 50-90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 60-80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

9. Aditiv de pierdere de fluid conform oricăreia din revendicările 2 - 8, în care respectivul cel puțin un monomer nesaturat acid este prezent într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1 – 20 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 1 – 15 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 2 – 10 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

10. Aditiv de pierdere de fluid conform oricăreia dintre revendicările precedente, în care distribuția dimensională a particulelor respectivului aditiv de pierdere de fluid, măsurată prin metoda de difuzie a luminii este cuprinsă în intervalul de 0,05 μm la 500 μm cu o dimensiune medie (D50) cuprinsă în intervalul de 5 μm la 20 μm .

11. Aditiv de pierdere de fluid conform oricăreia dintre revendicările precedente, în care silanul polimerizabil este selectat din grupul care constă din viniltrimetoxisilan, trietoxivinilsilan, viniltris(2-metoxietoxi)silan, dimetoximetilvinilsilan, dietoxi(metil)vinilsilan, triclorvinilsilan, eter tris(trimetilsilil)silil vinilic, 3-(trimetoxisilil)acrilat de propil, 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil, 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]metacrilat de propil și 3-(trietoxisilil)metacrilat de propil.

12. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 11, în care silanul polimerizabil este viniltrimetoxisilan sau 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil.

13. Metodă de producere a unui aditiv pentru pierderea de fluid pentru suspensii de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde etapele de:

- a) modificare a suprafeței microsilicei cu silan polimerizabil prin aducerea microsilicei într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 80 - 99,9 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate în contact cu un silan polimerizabil într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1 - 20 % în greutate față de greutatea totală a microsilicei uscate;
- b) polimerizare a microsilicei modificate cu silan polimerizabil într-o cantitate de 1 – 80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate cu cel puțin un monomer derivat de acrilamidă selectat din grupul care constă din acrilamidă (AAm), acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA), vinilformamidă, N-(hidroximetil)acrilamidă (NHMAAm), N,N'-metilenbisacrilamidă (NNMBAAm), vinilbutirolactamă, acrilonitril, și 2-(dimetilamino)metacrilat de etil, într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 50 – 90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

14. Metodă conform revendicării 13, în care microsilicea modificată cu silan polimerizabil este în plus polimerizată cu cel puțin un monomer nesaturat acid într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1 – 20 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

15. Metodă conform revendicării 13 sau 14, în care suprafața microsilicei este modificată cu silan polimerizabil prin utilizarea unei metode uscate.

16. Metodă conform revendicării 13 sau 14, în care suprafața microsilinei este modificată cu silan polimerizabil prin utilizarea unei metode umede.

17. Metodă conform oricăreia din revendicările 13 la 16, în care microsilinea modificată cu silan polimerizabil este polimerizată utilizând o tehnică de polimerizare cu radicali liberi.

18. Metodă conform oricăreia din revendicările 14 la 17, în care respectivul cel puțin un monomer nesaturat acid este selectat din grupul care constă din acid acrilic (AA), acid metacrilic, anhidridă maleică (MA), acid itaconic, acid 4-vinilbenzensulfonic, și acid vinilfosfonic.

19. Metodă conform oricăreia din revendicările 13 la 18, în care silanul polimerizabil este selectat din grupul care constă din viniltrimetoxisilan, trietoxivinilsilan, viniltris(2-metoxietoxi)silan, dimetoximetilvinilsilan, dietoxi(metil)vinilsilan, triclorovinilsilan, eter tris(trimetilsilil)silil vinilic, 3-(trimetoxisilil) acrilat de propil, 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil, 3-[tris(trimetilsiloxi)silil] metacrilat de propil și 3-(trietoxisilil)metacrilat de propil.

20. Metodă conform revendicării 19, în care silanul polimerizabil este viniltrimetoxisilan sau 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil.

DESENE

1/4

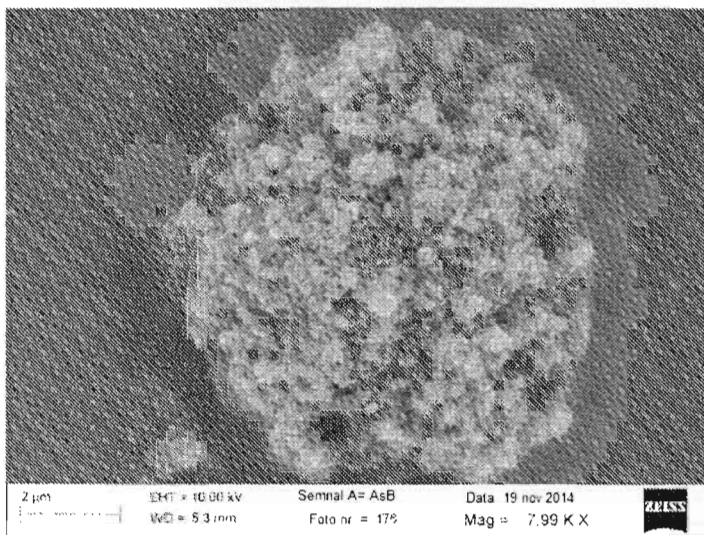


Fig. 1

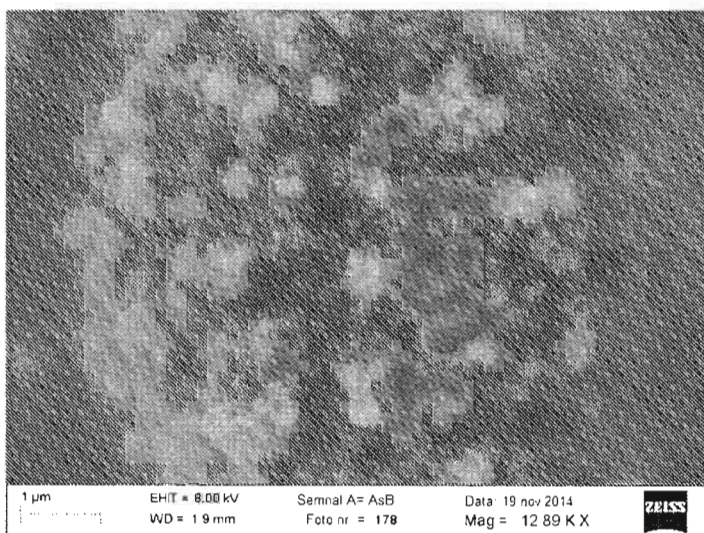


Fig. 2

2/4

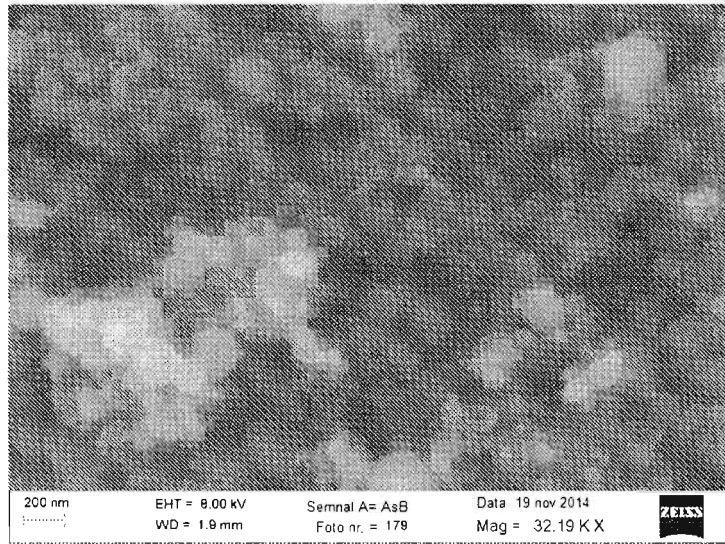


Fig. 3

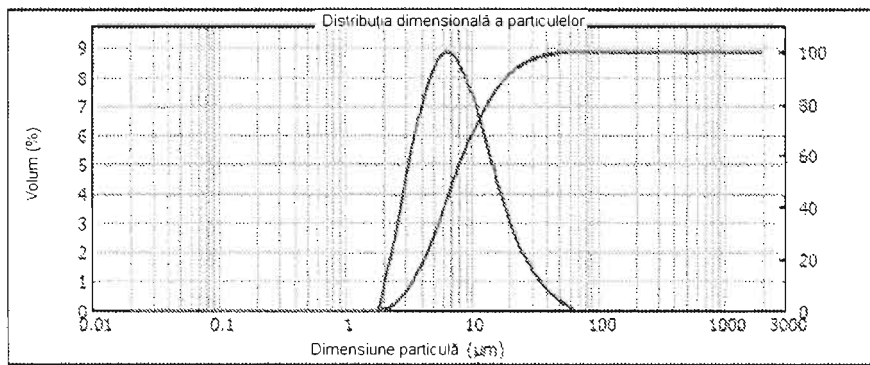


Fig.4

3/4

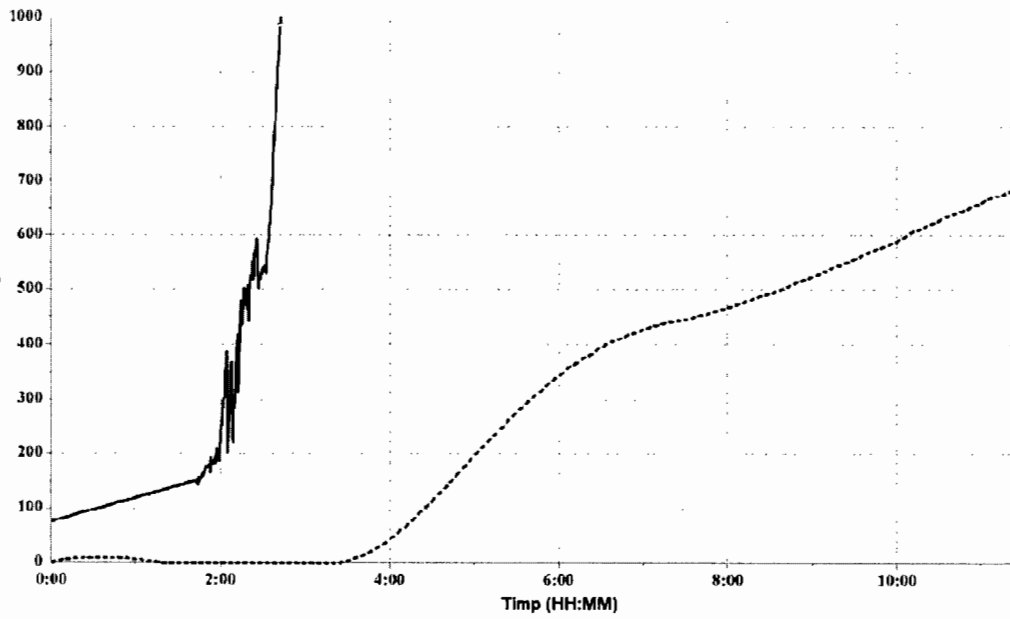


Fig.5

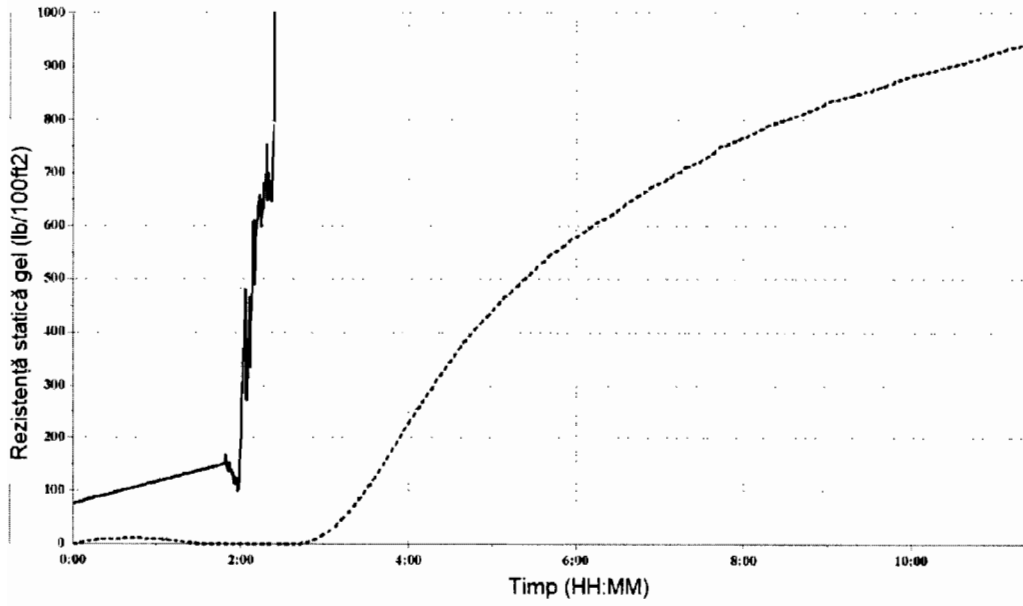


Fig.6

REVENDICĂRI MODIFICATE

1. Aditiv de pierdere de fluid pentru suspensii de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă, **caracterizat prin aceea că**, aditivul de pierdere de fluid cuprinde microsilice, în care microsilicea este SiO_2 amorf sub formă de particule, obținut dintr-un procedeu în care silicea este redusă la SiO -gazos și produsul de reducere este oxidat în faza de vapori și condensat pentru a forma silice amorfă care conține > 90 % în greutate de silice (SiO_2) și având o densitate specifică de 2,1 – 2,3 g/cm^3 , o arie a suprafeței de 12 – 40 m^2/g , o dimensiune a particulei cuprinsă în intervalul de 0,02 μm la 45 μm , particulele primare fiind substanțial sferice și având o dimensiune medie a particulelor (D50) în intervalul de la 0,12 μm la 0,25 μm , într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 1-80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, suprafața microsilice cuprinde silan polimerizabil într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,01 – 20 % în greutate față de greutatea totală a microsilice uscate, și aditivul de pierdere de fluid cuprinde în plus cel puțin un monomer derivat de acrilamidă selectat din grupul care constă din acrilamidă (AAm), acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA), vinilformamidă, N-terț-butilacrilamidă (NTBAAm), N-(hidroximetil)acrilamidă (NHMAAm), N,N'-metilenbisacrilamidă (NNMBAAm), vinilbutirolactamă, acrilonitril, și 2-(dimetilamino)metacrilat de etil.

2. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 1, care cuprinde în plus cel puțin un monomer nesaturat acid.

3. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 2, în care respectivul cel puțin un monomer nesaturat acid menționat este selectat din grupul care constă din acid acrilic (AA), acid metacrilic, anhidridă maleică (MA), acid itaconic, acid 4-vinilbenzensulfonic, și acid vinilfosfonic.

4. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 1, în care monomerii derivați de acrilamidă sunt acidul 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS) și N,N-dimetilacrilamida (NNDMA).

5. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 1, în care monomerii derivați de acrilamidă sunt acidul 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamida (NNDMA) și acrilamida (AAm).

6. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 3, în care monomerii derivați de acrilamidă sunt acidul 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamida (NNDMA) și acrilamida (AAm), și monomerul nesaturat acid este acidul acrilic (AA).

7. Aditiv de pierdere de fluid conform oricăreia dintre revendicările precedente, în care cantitatea de microsilice care cuprinde pe suprafața sa silan polimerizabil este cuprinsă în intervalul de 20 – 70 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 20 – 60 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 25 – 55 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 25 – 50 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 30 – 50 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 30 – 40 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

8. Aditiv de pierdere de fluid conform oricăreia dintre revendicările precedente, în care respectivul cel puțin un monomer derivat de acrilamidă este prezent într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 20-90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 50-90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 60-80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

9. Aditiv de pierdere de fluid conform oricăreia din revendicările 2 - 8, în care respectivul cel puțin un monomer nesaturat acid este prezent într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1 – 20 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 1 – 15 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate, 2 – 10 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

10. Aditiv de pierdere de fluid conform oricăreia dintre revendicările precedente, în care distribu ia dimensională a particulelor respectivului aditiv de pierdere de fluid, măsurată prin metoda de difuzie a luminii este cuprinsă în intervalul de 0,05 μm la 500 μm cu o dimensiune medie (D50) cuprinsă în intervalul de 5 μm la 20 μm .

11. Aditiv de pierdere de fluid conform oricăreia dintre revendicările precedente, în care silanul polimerizabil este selectat din grupul care constă din viniltrimetoxisilan, trietoxivinilsilan, viniltris(2-metoxietoxi)silan, dimetoximetilvinilsilan, dietoxi(metil)vinilsilan, triclorvinilsilan, eter tris(trimetilsilil)silil vinilic, 3-(trimetoxisilil)acrilat de propil, 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil, 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]metacrilat de propil și 3-(trietoxisilil)metacrilat de propil.

12. Aditiv de pierdere de fluid conform revendicării 11, în care silanul polimerizabil este viniltrimetoxisilan sau 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil.

13. Metodă de producere a unui aditiv pentru pierderea de fluid pentru suspensii de ciment pentru puțuri petroliere și fluide de foraj pe bază apoasă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde etapele de:

a) modificare a suprafeței microsilinei cu silan polimerizabil prin aducerea microsilinei într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 80 - 99,9 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate în contact cu un silan polimerizabil într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1 - 20 % în greutate față de greutatea totală a microsilinei uscate;

b) polimerizare a microsilinei modificate cu silan polimerizabil într-o cantitate de 1 – 80 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate cu cel pu in un monomer derivat de acrilamidă selectat din grupul care constă din acrilamidă (AAm), acid 2-acrilamido-2-metilpropan sulfonic (AMPS), N,N-dimetilacrilamidă (NNDMA), vinilformamidă, N-(hidroximetil)acrilamidă (NHMAAm), N,N'-metilenbisacrilamidă (NNMBAAm), vinilbutirolactamă, acrilonitril, și 2-(dimetilamino)metacrilat de etil, într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 50 – 90 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

14. Metodă conform revendicării 13, în care microsilia modificată cu silan polimerizabil este în plus polimerizată cu cel puțin un monomer nesaturat acid într-o cantitate cuprinsă în intervalul de 0,1 – 20 % în greutate față de greutatea totală a substanței uscate.

15. Metodă conform revendicării 13 sau 14, în care suprafața microsilia este modificată cu silan polimerizabil prin utilizarea unei metode uscate.

16. Metodă conform revendicării 13 sau 14, în care suprafața microsilia este modificată cu silan polimerizabil prin utilizarea unei metode umede.

17. Metodă conform oricăreia din revendicările 13 la 16, în care microsilia modificată cu silan polimerizabil este polimerizată utilizând o tehnică de polimerizare cu radicali liberi.

18. Metodă conform oricăreia din revendicările 14 la 17, în care respectivul cel puțin un monomer nesaturat acid este selectat din grupul care constă din acid acrilic (AA), acid metacrilic, anhidridă maleică (MA), acid itaconic, acid 4-vinilbenzensulfonic, și acid vinilfosfonic.

19. Metodă conform oricăreia din revendicările 13 la 18, în care silanul polimerizabil este selectat din grupul care constă din viniltrimetoxisilan, trietoxivinilsilan, viniltris(2-metoxietoxi)silan, dimetoximetilvinilsilan, dietoxi(metil)vinilsilan, triclorovinilsilan, eter tris(trimetilsilil)silil vinilic, 3-(trimetoxisilil) acrilat de propil, 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil, 3-[tris(trimetilsiloxi)silil] metacrilat de propil și 3-(trietoxisilil)metacrilat de propil.

20. Metodă conform revendicării 19, în care silanul polimerizabil este viniltrimetoxisilan sau 3-(trimetoxisilil)metacrilat de propil.